

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217604

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

C 0 4 B 35/52

H 0 1 M 4/58

識別記号

Z

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-22307

(22)出願日

平成4年(1992)2月7日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 唐沢 環江

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電の容量が大きく、連続サイクル使用による電荷効率の低下の少ない二次電池を提供する。

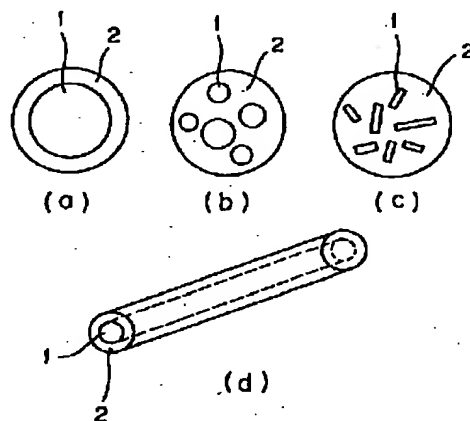
【構成】 下記(イ)～(ニ)の特性を有する炭素質物を負極とし：

(イ) 多層構造を有する；

(ロ) 真密度が 2.00 g/cm^3 以上である；

(ハ) X線広角回折の回折図において、(002)面の面間隔(d_{002})が 3.43 \AA 未満の回折ピークを有する；

(ニ) 波長 5145 \AA のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A および $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、上記 P_A の強度 I_A に対する P_B の強度 I_B の比 $R = I_B/I_A$ が 0.4 以上である；さらに、エチレンカーボネートを $0.1\sim 70\text{ vol.}\%$ 含有してなる非水混合溶媒に、電解質塩を溶解させてなる電解液、を使用する非水溶媒二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な正極、再充電可能な負極および非水溶媒中に電解質塩を溶解してなる電解液を備えた二次電池において、

該負極が下記(イ)～(ニ)の特性を有する炭素質物を主成分として構成され：

(イ) 多層構造を有する；

(ロ) 真密度が 2.00 g/cm^3 以上である；

(ハ) X線広角回折の回折図において、(002)面の面間隔(d_{002})が 3.43 Å 未満の回折ピークを有する；

(ニ) 波長 5145 Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A および $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、上記 P_A の強度 I_A に対する P_B の強度 I_B の比 $R=I_B/I_A$ が 0.4 以上である；該電解液が、エチレンカーボネートを $0.1\sim70\text{ vol\%}$ 含有してなる非水混合溶媒に、電解質塩を溶解させてなる電解液、であることを特徴とする非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二次電池に関するものである。さらに詳しくは本発明は、活物質がアルカリ金属、とくに好ましくはリチウム金属であり、高容量で充放電特性にすぐれた安全性の高い二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】近年、電池の高性能化に向けた研究開発の動きは激しい。その一つに炭素材料を電極として、電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な二次電池の研究がある。炭素電極として黒鉛を負極として用いた場合、 Li^+ イオンなどの陽イオンを層間にドーピングすることができるが、電解液中で非常に不安定であり、電解液とも反応するなどして、電極材としては不適である(J. Electrochem. Society. 125, 687(1978),)。一方、ポリアセチレンなどの導電性高分子を電極として電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な二次電池の研究にも多大の関心が寄せられている。例えば特開昭57-121168号公報には、アセチレン重合体を用いた電池が提案されている。しかしポリアセチレンは空気中で酸化劣化するなど不安定であり、溶媒に含まれる微量の水分や酸素と反応して劣化し、電極としての安定性に劣る。とくに、負極として用いたポリアセチレンが電解液中での劣化が激しい。したがって、ポリアセチレンを両極に用いた電池は自己放電が激しく、また充放電の電荷効率も悪く、高性能で高信頼性の電池を得るのが難しい。

【0003】また負極電極として Li 金属を用い、正極電極としてポリアセチレンを用いた電池では、充放電における電荷効率などの問題が、両極にポリアセチレンを

用いた電池と比較して改良されるが、この場合もやはり、充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。すなわち、電池の放電時には負極体から Li が Li^+ イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこの Li^+ イオンが金属 Li となって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させるとそれに伴って電析する金属 Li はデンドライト状となることである。このデンドライト状 Li は極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合を生じる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属 Li 電析物がセパレータを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。換言すれば、充放電のサイクル寿命が短いという問題が生ずる。また、導電性高分子はリチウムイオンのドーピング量、すなわち電極容量および安定な充放電特性に欠けるという欠点がある。このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これに Li または Li^+ を主体とするアルカリ金属を担持せしめて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、二次電池の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この二次電池の容量は満足しうる程に大きいものではなかった。本発明は、かかる状況の下に、電池容量が大きく、充放電サイクル特性にすぐれた二次電池を提供することを目的としたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題を解決すべく、負極電極およびこれと組み合わせる電解液に関して鋭意研究を重ねた結果、後述する炭素質物からなる負極と、特定の電解液との組み合わせからなる二次電池が、上記目的のために極めて有効であることを見だし、本発明に到った。すなわち、本発明の二次電池は、再充電可能な正極、再充電可能な負極および非水溶媒中に電解質塩を溶解してなる電解液を備えた二次電池において、該負極が下記(イ)～(ニ)の特性を有する炭素質物を主成分として構成され：

(イ) 多層構造を有する；

(ロ) 真密度が 2.00 g/cm^3 以上である；

(ハ) X線広角回折の回折図において、(002)面の面間隔(d_{002})が 3.43 Å 未満の回折ピークを有する；

(ニ) 波長 5145 Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A および $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、上記 P_A の強度 I_A に対する P_B の強度 I_B の比 $R=I_B/I_A$ が 0.4 以上である；該電解液が、エチレンカーボネートを $0.1\sim70\text{ vol\%}$ 含有してなる非水混合溶媒に、電解質塩を溶解させてなる電解液、であることを特徴とする非水溶媒二次電池である。

【0005】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明の二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレーターを介在させてある。

【0006】〔負極〕

(炭素質物の構造および特性) 本発明の二次電池の負極には、下記炭素質物を主成分として用いる。すなわち、この炭素質物は、核を形成する炭素質物と、この核の表面に形成される表層の炭素質物の少なくとも2相からなる多相構造を有し、特有の物理特性を有している。

(イ) 多層構造

この炭素質物を模式的に図示すれば、図1のとおりである。図1においてaは、黒鉛化度の高い(d_{002} が3.43 Å未満)炭素を内核に、その表層により黒鉛化度の低い炭素が形成されてなる多相構造のモデルである。bは、複数の黒鉛化度の高い炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。cは、複数の繊維状の黒鉛化度の高い炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。dは、黒鉛化度の高い繊維状の炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。図において、1は黒鉛化度の高い(d_{002} が3.43 Å未満)炭素であり、2は、黒鉛化度が1より低い(ラマンスペクトル $R = I_b / I_a$ が0.4以上)炭素である。本発明の炭素質物は、この多相構造に寄因して上記の(イ)～(ニ)に記載した特性を有し、この表層を形成する炭素質物の微細構造は、上記のラマンスペクトルの特徴に寄与する。真密度は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物の密度の平均値として与えられる。通常、炭素質物は密度が高くなれば、そのラマンスペクトルのピーク強度比 R が小さくなる。本発明の炭素質物の特徴は、真密度が高く、しかも R が大きいことに特徴があり、それは上述の多相構造によってはじめて可能になる。

【0007】(ロ) 真密度

すなわち、本発明の炭素質物の真密度は、2.00 g/cm³以上、好ましくは2.05 g/cm³以上、さらに好ましくは2.10 g/cm³以上、とくに好ましくは2.15 g/cm³以上、非常に好ましくは2.18～2.25 g/cm³、最も好ましくは2.20～2.24 g/cm³である。

【0008】(ハ) X線広角回折

さらに、本発明に用いられる炭素質物は、X線広角回折の回折図において、前述の多相構造に対応して、少なくとも2個の回折線のピークを有することが好ましい。すなわち、前述の核の部分の炭素質物の構造に対応する回折線のピークとしては、(002)面の面間隔 d_{002} が、好ましくは3.35～3.43 Å、より好ましくは3.35～3.42 Å、さらに好ましくは3.35～3.41 Å、とくに好ましくは3.35～3.40 Å、最も好

ましくは3.36～3.39 Åである。また、C軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が、好ましくは150 Å以上、より好ましくは180 Å以上、さらに好ましくは200 Å以上、とくに好ましくは220 Å以上、最も好ましくは250 Å以上である。一方、核になる炭素質物の表面に形成される表層の部分の結晶構造に対応する回折線のピークとして、 d_{002} が好ましくは3.43 Å以上、より好ましくは3.45 Å以上、さらに好ましくは3.47～3.80 Å、とくに好ましくは3.49～3.75 Å、最も好ましくは3.50～3.70 Åである。また L_c が、好ましくは150 Å未満、より好ましくは100 Å以下、さらに好ましくは70 Å以下、とくに好ましくは7～50 Å、最も好ましくは10～30 Åである。なお、X線広角回折図のピークの分離は、各ピークのプロファイルを非対称ピアソンVII関数で近似し、最小二乗法はガウス-ジョルダン法を適用して分離した。かくして分離した2つのピークのピーク強度比 $I_{(0.43\sim)} / I_{(0.35\sim3.43)}$ が0.001以上0.03未満であることが好ましく、0.002～0.029であることがより好ましく、0.003～0.028であることがさらに好ましく、0.004～0.027であることがとくに好ましく、0.004～0.025であることが最も好ましい。ここで $I_{(0.43\sim)}$ は d_{002} が3.43 Å以上のピークのピーク強度であり、 $I_{(0.35\sim3.43)}$ は d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満のピークのピーク強度である。また、 2θ (回折角) = 25.0°での回折強度 $I(2\theta = 25^\circ)$ の、 $I_{(0.35\sim3.43)}$ に対する比 $I(2\theta = 25^\circ) / I_{(0.35\sim3.43)}$ が、好ましくは0.001以上0.03未満であり、0.002～0.029であることがより好ましく、0.003～0.028であることがさらに好ましく、0.004～0.027であることがとくに好ましく、0.004～0.026であることが最も好ましい。また、核となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満の領域に2つ以上のピークを有する。また、表層となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.43 Å以上に2つ以上のピークを有する。この場合 $I_{(0.43\sim)}$ として d_{002} が3.43 Å以上のピークのピーク強度の和、 $I_{(0.35\sim3.43)}$ として d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満のピークのピーク強度の和として、両者の強度比 $I_{(0.43\sim)} / I_{(0.35\sim3.43)}$ は、前述の値の範囲であることが好ましい。さらに $I_{(0.43\sim)}$ (積分強度)を d_{002} が3.43 Å以上のピークの積分強度の総和、 $I_{(0.35\sim3.43)}$ (積分強度)を d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満のピークの積分強度の総和とすると、両者の比 $I_{(0.43\sim)} / I_{(0.35\sim3.43)}$ (積分強度)が0.001～0.8であることが好ましく、0.002～0.60であることがより好ましく、0.003～0.50であることがさらに好ましく、0.004～0.40であることがとくに好ま

10

20

30

40

50

しく、0.005~0.30であることが最も好ましい。

【0009】(ニ) ラマンスペクトル

さらに、本発明に用いる炭素質物は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において、下記のようなスペクトルの特徴を有する。以下、とくに断らない限り、スペクトルおよびピークは上記の条件によるラマンスペクトルである。すなわち、1580~1620 cm^{-1} の範囲にピーク P_A および1350~1370 cm^{-1} の範囲にピーク P_B を有する。 P_A は芳香環網面の広がりが増加して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、 P_B は乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピーク強度 I_A 、 I_B の比 $R(=I_A/I_B)$ は、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質繊維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど、大きな値を示す。本発明において、 R は0.4以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.9以上、とくに好ましくは0.90~1.5、最も好ましくは0.90~1.3である。さらに、本発明に用いられる炭素質物は、下記のようなラマンスペクトルを有するのが好ましい。すなわち、 P_A の位置は結晶部分の完全性の度合によって変化する。本発明に用いられる炭素質物の P_A の位置は、前述のように1580~1620 cm^{-1} であるが、好ましくは1585~1620 cm^{-1} 、より好ましくは1590~1620 cm^{-1} 、さらに好ましくは1595~1615 cm^{-1} 、とくに好ましくは1600~1610 cm^{-1} の範囲である。ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用いられる炭素質物の P_A の半値半幅は、好ましくは25 cm^{-1} 以上、より好ましくは27 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは30~60 cm^{-1} 、とくに好ましくは35~55 cm^{-1} である。 P_B は通常、1360 cm^{-1} にピークを有する。 P_B の半値半幅は、好ましくは20 cm^{-1} 以上、より好ましくは20~150 cm^{-1} 、さらに好ましくは25~125 cm^{-1} 、とくに好ましくは30~115 cm^{-1} 、最も好ましくは40~110 cm^{-1} である。

【0010】(ホ) その他の好ましい特性

また、本発明に用いられる炭素質物は、示差熱分析においても、上述の多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークが重なった、巾広い温度領域での発熱挙動を示す。好ましくは、100℃以上の温度領域で、より好ましくは150℃以上の温度領域で、さらに好ましくは200℃以上の温度領域で、とくに好ましくは250~500℃の温度領域で、最も好ましくは、280~400℃の温度領域で、発熱挙動を示す。発熱ピークの終了端温度が好ましくは800℃以上、より好ましくは810℃以上、さらに好ましくは820~980℃、とくに好ましくは830~970℃、最も好ましくは840~950℃である。発熱ピークの開始端温度は、好ましくは700℃以下、より好ましくは680℃以下、さらに好

ましくは550~680℃、とくに好ましくは570~670℃、最も好ましくは580~650℃である。また、発熱ピーク温度が650~840℃であることが好ましく、660~835℃であることがより好ましく、670~830℃であることがさらに好ましく、680~820℃であることがとくに好ましく、690~810℃であることが最も好ましい。また核の炭素質物に対応するピークは、好ましくは840℃以上、より好ましくは860℃以上、さらに好ましくは880℃以上、とくに好ましくは900℃以上、最も好ましくは920~1200℃である。また、本発明に用いられる炭素質物は、電子スピン共鳴の一次微分吸収スペクトルにおいて、上述の多相構造に対応して2つのシグナルのピークを有していることが好ましい。核の炭素質物に対応した電子スピン共鳴の一次微分吸収スペクトルのピーク間の線幅(ΔH_{pp} : ガウス)が、好ましくは100ガウス未満、より好ましくは50ガウス未満、さらに好ましくは30ガウス未満、とくに好ましくは20ガウス未満、最も好ましくは10ガウス未満であるシグナルを、本発明に用いられる炭素質物は有する。また、本発明に用いられる炭素質物の、表層の炭素質物に対応した電子スピン共鳴の一次微分吸収スペクトルのピーク間の線幅(ΔH_{pp})は、好ましくは10ガウス以上、より好ましくは20ガウス以上、さらに好ましくは30ガウス以上、とくに好ましくは50ガウス以上、さらに最も好ましくは100ガウス以上である。

【0011】上述のような真密度、X線広角回折およびラマンスペクトルのピーク比 R の条件を満足させる炭素質物を、負極電極の担持体として用いることにより、電極容量の大きさと充放電サイクルの特性とのバランスの優れた電極を得ることができる。本発明に用いられる炭素質物は、粒状、繊維状などの任意の形状をとることができるが、粒状または繊維状が好ましく、粒状であることがとくに好ましい。粒状の場合は体積平均粒径が、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下、さらに好ましくは0.5~80 μm 、とくに好ましくは1~30 μm 、最も好ましくは2~20 μm である。繊維状の場合、直径が好ましくは1~25 μm 、より好ましくは2~20 μm であり、長さが好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下である。また、本発明に用いられる炭素質物は、BET法を用いて測定した比表面積が、好ましくは0.1~100 m^2/g 、より好ましくは2~50 m^2/g 、さらに好ましくは3~30 m^2/g である。さらに、この炭素質物は、内部(表層)に細孔を有することが好ましい。全細孔容積および後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量(ないしは離脱ガス量)を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0=$

0.995で吸着したガスの全量から求める。

P : 吸着ガスの蒸気圧 (mmHg)

P₀ : 冷却H温度での吸着ガスの飽和蒸気圧 (mmHg)

吸着した窒素ガス量 (V_{ads}) より、下記 (1) 式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量 (V_{liq}) に換算することで、全細孔容積を求める。

$$V_{liq} = (P_{atm} \cdot V_{ads} \cdot V_m) / RT \quad (1)$$

ここで、P_{atm}とTはそれぞれ大気圧力 (kgf/cm²) と絶対温度 (K) であり、Rは気体常数である。V_mは吸着したガスの分子容積 (窒素では34.7 cm³/mol) である。本発明に用いる炭素質物は、上述のようにして求められた全細孔容積が1.5×10⁻³ ml/g以上であることが好ましい。より好ましくは全細孔容積が2.0×10⁻³ ml/g以上、さらに好ましくは3.0×10⁻³~8×10⁻³ ml/g、とくに好ましくは4.0×10⁻³~3×10⁻² ml/gである。平均細孔半径 (γ_p) は、上述の (1) 式より求めたV_{liq}と、BET法で得られた比表面積Sから、下記 (2) 式を用いて計算することで求める。なお、ここでは細孔は円筒状であると仮定する。

$$\gamma_p = 2 V_{liq} / S \quad (2)$$

このようにして、窒素ガスの吸着から求めた炭素質物の平均細孔半径 (γ_p) は、8~100 Åであることが好ましい。より好ましくは10~80 Å、さらに好ましくは12~60 Å、とくに好ましくは14~40 Åである。さらに、本発明に用いられる炭素質物は、水銀ポロシメーターによる細孔容積が、好ましくは0.05 ml/g以上、より好ましくは0.10 ml/g以上、さらに好ましくは0.15~2 ml/g、とくに好ましくは0.20~1.5 ml/gである。

【0012】 (炭素質物の合成) 本発明に用いる炭素質物は、たとえば下記の方法で合成することができる。すなわち、まず有機化合物を、不活性ガス流中または真空中において、300~3,000℃の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行い、核となる炭素質物を合成する。核となる炭素質物の真密度は、好ましくは2.10 g/cm³以上、より好ましくは2.12 g/cm³以上、さらに好ましくは2.15~2.26 g/cm³、とくに好ましくは2.18~2.26 g/cm³、最も好ましくは2.20~2.26 g/cm³である。核として、天然黒鉛または人造黒鉛または気相成長黒鉛ウィスカーを用いることもできる。この核となる炭素質物は、粒状、繊維状など任意の形状をとることができるが、好ましくは粒状、繊維状、とくに好ましくは粒子状である。核となる炭素質物の粒子は、好ましくは体積平均粒径が0.2~50 μm、より好ましくは1~30 μm、さらに好ましくは2~15 μm、とくに好ましくは3~10 μm、最も好ましくは4~8 μmである。また、核となる炭素質物の繊維の平均直径は、好ましくは0.5~20 μm、より好ましくは1~10 μm、さ

らに好ましくは2~8 μmである。

【0013】 ついで、上記のようにして得られた炭素質物を核として、有機化合物を不活性ガス流下に加熱して分解し、炭素化して、上記の核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させる。核となる炭素質物の表面に、表層を形成させる方法としては、次のような方法があり、任意に選択することができる。

(1) 比較的低分子の有機化合物、たとえば、炭素数が20程度以下のパラフィン、オレフィン、芳香族化合物などを熱分解して、表層の炭素質物を堆積させる。

(2) 核となる炭素質物の表面を有機高分子化合物で被覆し、固相で熱分解して炭素質物を形成させる。

(3) 縮合多環式炭化水素を加熱し、液相で核となる炭素質物に接触させながら熱分解して、表層の炭素質物を形成させる。

とくに (3) の核となる炭素質物の表面で、縮合多環式炭化水素を加熱する方法において、メソフェースと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、表層の炭素質物を形成することが好ましい。表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300~2,000℃が好ましい。このようにして、多相構造を有し、X線広角回折の回折図において、d₀₀₂が3.43 Å未満の回折ピークを有し、ラマンスペクトルのピークの強度比Rが0.4以上、真密度が2.00 g/cm³以上の、本発明に用いられる炭素質物を得ることができる。こうして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核が好ましくは20~99重量%、より好ましくは40~95重量%、さらに好ましくは50~93重量%、とくに好ましくは60~90重量%、最も好ましくは65~85重量%である。また、表層は好ましくは1~80重量%、より好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは7~50重量%、とくに好ましくは10~40重量%、最も好ましくは15~35重量%である。また、核を包む表層の厚みは、好ましくは100 Å~5 μm、より好ましくは150 Å~4 μm、さらに好ましくは200 Å~2 μmである。

【0014】 本発明に用いられる炭素質物を得るための出発物質としては、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；または上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フトラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以

上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば、1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、その二無水物またはそのジイミドなどの誘導体を挙げることができる。上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解によって生成するアスファルト分解ピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和または不飽和の炭化水素も用いられる。さらに、セルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ（ α -ハロゲン化アクリロニトリル）などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ（ p -フェニレン）などの共役系樹脂のような任意の有機高分子化合物を挙げることができる。あるいは、出発原料としてカーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進め、本発明に用いる炭素質物の核とすることもできる。核を形成する炭素質物としては、前述のように、天然黒鉛または人造黒鉛を用いることもできる。

【0015】（電極の製造）本発明に用いる炭素質物は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、次いで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2または4~12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、とくに好ましくは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である。本発明に用いる炭素質物と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）であることが、とくに好ましい。

【0016】炭素質物と結着剤との混合割合は、炭素質物100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。さらに、上記の混合物に、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成しうる金属、たとえばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、たとえばリチウムアルミニウム合金を混合して用いることもできる。このような金属ないし合金は、粒子状でも、炭素質物の表面をコーティングした薄層の形態でも、あるいは炭素質物の内部に包含される形態であっても差し支えない。このような金属ないし合金の配合割合は、炭素質物100重量部に対して、金属ないし合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部、とくに好ましくは15~40重量部である。本発明に用いる炭素質物は、前述の結着剤との混合物、あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属、または活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状

は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0017】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、または組立の際に担持させることができる。担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくは Li イオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電極含浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。あるいは、リチウム金属と電極成形体を電気的に接触させる方法も用いることができる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることが好ましい。このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、とくに好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。このような炭素質材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

【0018】〔正極〕正極体の材料は、とくに限定されないが、たとえば、 Li イオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガン酸化物、クロムの硫化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物およびこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 ； TiS_2 、 V_2S_5 、 MoS_2 、 MoS_3 、 VS_2 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ などである。また、 LiCoO_2 、 WO_3 などの酸化物； CuS 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ などの硫化物； NiPS_3 、 FePS_3 などのリン、イオウ化合物； VSe_2 、 NbSe_2 などのセレン化合物などを用いることもできる。また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーを用いることができる。また、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、とくに好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質物を正極に用いることができる。

【0019】〔電解液〕電解液としては、エチレンカーボネートを0.1~70vol%含有してなる混合溶媒に、電解質を溶解させてなる電解液を用いる。電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 Li

BF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{Li.N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を用いることができる。電解質を溶解させる溶媒としては、少なくとも2種の溶媒からなる混合溶媒を用い、そのうちの1つは、エチレンカーボネートであり、混合溶媒中のエチレンカーボネートは、好ましくは1~60vol%であり、さらに好ましくは5~50vol%、とくに好ましくは7~40vol%、最も好ましくは10~30vol%である。エチレンカーボネートとの混合溶媒に用いる溶媒としては、エチレンカーボネート以外の環状エステル化合物、特に環状カーボネート化合物、具体的にはプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートが用いられる。あるいは、鎖状エステル化合物、とくに鎖状カーボネート化合物、具体的にはジエチルカーボネートなどが用いられる。あるいはエーテル化合物、例えば鎖状エーテル化合物、具体的には各種グライム類（モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム）としてエチレングリコールジエーテル、ジエチレングリコールジエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等が、あるいは1, 2-ジメトキシエタンなどが用いられる。また環状エーテルとしてテトラヒドロフランなどのフラン化合物が用いられる。その他γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、1, 3-ジオキソランなどのジオキソラン化合物、1, 4-ジオキサンなどのジオキサン化合物などが用いられる。一般的には常温で液体の溶媒が用いられる。電解液を保持するセパレーターとしては、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの不織布を使用することができる。

【0020】〔二次電池の組み立て〕二次電池は、例えば正極缶の上に集電用金属製網を置き、この上に正極材、電解液を含有するセパレーター、負極材、集電用金属製網、さらにその上に負極缶という順序に積層して、端部をガasketでシールすることにより組み立てられる。このようにして構成された電池、たとえば、正極に金属カルコゲン化合物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極において、充電時に活物質イオン（とくにリチウムイオンが好ましい）がドーブされ、放電時に活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。正極においては充電時に正極体より活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンがドーブされて、充放電の電極反応が進行する。また、正極に上述の導電性高分子ないしは比表面積の大きな炭素質物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極においては充電時に、電解液中のカチオンがドーブされ、放電時には負極体中のカチオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、充電時に、電解液中のアニオンがドーブされ、放電時には正極体中のアニオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。本発明の二次電池は、前述の

ような負極と電解液を有し、電池容量と長期の充放電サイクル特性のバランスと安全性にすぐれた特性を発揮する。

【0021】〔測定方法〕なお本発明において、炭素質物の(イ)真密度、(ロ)X線広角回折、(ハ)ラマンスペクトル等の各特性は、下記方法により測定した。

(イ) 真密度

マルチピクノメーター(湯浅アイオニクス社製)を用い、ヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。

【0022】(ロ) X線広角回折

(1) (002)面の面間隔(d_{002})

炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめのう乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行わず次の簡便法を用いる。即ち(002)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ とから次式のブラッグ式によって d_{002} を求める。

【0023】

【数1】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [\text{\AA}]$$

$$\lambda : 1.5418 \text{\AA}$$

$$\theta : d_{002} \text{に相当する回折角}$$

【0024】(2) c軸方向の結晶子の大きさ:Lc
前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分的位置におけるいわゆる半価幅 β を用いてc軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

【0025】

【数2】

$$Lc = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [\text{\AA}]$$

形状因子Kには0.90を用いた。 λ 、 θ については前項と同じ意味である。

【0026】(ハ) ラマンスペクトル

光源にアルゴンレーザー光を用い、分光器として日本分光工業NR1000を用いて測定した。

【0027】(ニ) 電子スピン共鳴の線幅: ΔH_{pp}

電子スピン共鳴の一次微分吸収スペクトルは、J E O L J E S - F F I X E S R スペクトロメーターを用い、Xバンドで測定する。粉末状の試料はそのまま、微小片状試料はメノウ乳鉢で粉末化して、外径2mmの毛細管に入れ、さらに毛細管を外径5mmのESR管に入れる。高周波磁場の変調幅は6.3 Gaussとする。以上すべてを、空気雰囲気下、23℃で行う。一次微分吸収スペクトルのピーク間の線幅(ΔH_{pp})は、Mn²⁺/MgO標準試料を用いて決定する。

10 【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1

(1) 負極電極の調製

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100mgを窒素流下10℃/分の昇温速度で380℃迄昇温し、380℃で30分間保持した。これをさらに20℃/分の昇温速度で3000℃迄昇温し、3000℃で1時間保持した。このようにして形成された炭素質物は、X線広角回折において d_{002} が3.36 Å、Lcが1000 Åであった。真密度は2.24 g/cm³であった。この平均粒径6 μmの炭素質物の粒子(核)をピッチ(縮合多環炭化水素化合物の混合物)をトルエンに溶解させた溶液中で加熱して、ピッチをこの炭素質物の粒子の表面上にコーティングし、窒素ガス流下、20℃/分の昇温速度で1000℃迄昇温し、1000℃で30分間保持した。このようにして、核となる炭素質物の粒子の表面上に、表層となる炭素質物を形成させた。これを軽く粉碎して平均粒径6.9 μmの炭素質物とした。核となる炭素質物100重量部に対し、表層の炭素質物の割合は35重量部であった。この多相構造を有する炭素質物は、アルゴンイオンレーザー光(5145 Å)を用いたラマンスペクトル分析において、1600 cm⁻¹と1360 cm⁻¹にピークを有し、この両者のピーク強度比 Rは1.0であった。また、真密度は2.17 g/cm³であった。この炭素質物の粒子95重量部に対し、ポリエチレンの粉末5重量部を混合し、これをNi金網上に圧着して直径16mmのペレット電極を形成した。これを130℃に真空下、加熱して乾燥した。

(2) 正極電極の調製

V₂O₅500mg、ポリテトラフルオロエチレン25mg、カーボンブラック25mgを混練し、Ti金網上に圧着し、直径16mmのペレット電極を形成した。

(3) 電池セルの構成と電池性能評価

電池セルの組み立てに先立ち、正極を、1.5モル/lのLiClO₄を含むプロピレンカーボネート溶液中において、リチウム金属を対極とし1.2mAで15時間予備充電した。また同様に負極にも1.2mAで7時間予備充電した。この両極を、1モル/lのLiCl

O₂をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの50:50 (vol%)の混合溶媒に溶解した溶液を含浸したポリプロピレン製セパレーターを介在させて対向させ、電池セルを構成した。この両者の電極間に1.5mAの定電流で3V迄充電し、1.8V迄放電する操作を繰り返した。5サイクル目と20サイクル目のそれぞれの充放電特性を表1に示す。

【0029】比較例 1

(1) 負極電極の調製

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100mgを窒素流下10℃/分の昇温速度で380℃迄昇温し、380℃で30分間保持した。これをさらに20℃/分の昇温速度で3000℃迄昇温し、3000℃で1時間保持した。このようにして形成された炭素質物は、 d_{002} が3.36Å、 L_c が1000Å、真密度が2.24g/cm³、体積平均粒径6μmであった。アルゴンイオンレーザー光(5145Å)を用いたラマンスペクトルは、1580cm⁻¹と1360cm⁻¹にピークを有し、ピーク強度比Rは0.18であった。この炭素質物と、ポリエチレンの粉末を用いて実施例1と同様にして負極電極を作成した。

(2) 正極電極の調製

実施例1と同様にして正極電極を調製した。

(3) 電池セルの構成と電池性能の評価

実施例1と同様にして電池セルを構成し、その電池特性を評価し、表1にまとめた。

【0030】比較例 2

(1) 負極電極の調製

ピッチを、窒素ガス流下、20℃/分の昇温速度で10 *

表 1

	5 サイクル			20 サイクル		
	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)
実施例 1	14.7	14.5	99	14.7	14.5	99
比較例 1	3.1	2.5	80	3.2	2.5	78
比較例 2	9.3	9.1	98	9.3	9.2	99
比較例 3	11.9	11.7	98	11.9	11.8	99

【0033】

【発明の効果】本発明は前記のように、特定の特性を有する炭素質物を負極とし、特定の非水電解液と組合わせた二次電池の構成としたので、充放電の容量が大きく、連続サイクル使用による電荷効率の低下も極めて少ない二次電池とすることができ、その工業的価値は極めて大きい。

※

* 00℃迄昇温し、1000℃で30分間保持した。これを粉碎し、平均粒径7μmの粒子とした。かくして得られた炭素質物は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.56Å、C軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が18Å、真密度が1.90g/cm³であった。これを実施例1と同様にして負極電極を作成した。

(2) 正極電極の調製

実施例1と同様にして正極電極を調製した。

(3) 電池セルの構成と電池性能の評価

実施例1と同様にして電池セルを構成し、電池性能を評価した。結果を表1に示した。

【0031】比較例 3

(1) 負極電極の調製

実施例1において、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物を2500℃迄昇温し、2500℃で1hr保持した炭素質物を核として用いたこと、核としての炭素質物のX線広角回折における d_{002} が3.39Å、 L_c が280Å、真密度が2.22g/cm³であること以外は、すべて実施例1と同様にして調製した。

(2) 正極電極の調製

実施例1と同様にして調製した。

(3) 電池セルの構成と電池性能評価

電池セルに用いる電解液を1モル/lの濃度でLiClO₄をプロピレンカーボネートに溶解した溶液を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして電池性能を評価した。結果を表1にまとめた。

【0032】

【表1】

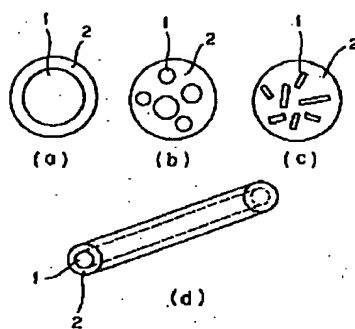
※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極として使用する炭素質物の構造の例として、a、b、cおよびdを模式的に示す。

【符号の説明】

- 1 核
- 2 表層部

【図1】

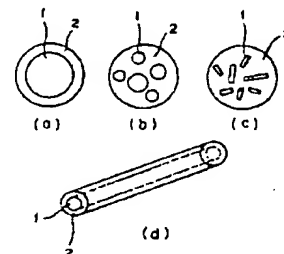


(54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(11) 5-217604 (A) (43) 27.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-22307 (22) 7.2.1992
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
 (72) MITSUTAKA MIYABAYASHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. H01M10/40, C04B35/52, H01M4/58

PURPOSE: To provide a secondary battery having a large charging/discharging capacity and presenting less drop of the electric charge efficiency due to use of continuous cycles by forming a negative electrode from a carbonic substance bearing specific characteristics.

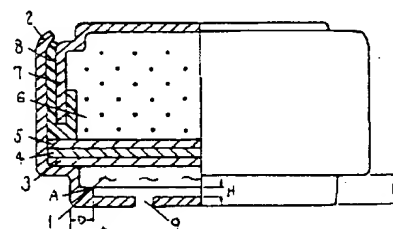
CONSTITUTION: A carbonic substance to form a negative electrode is composed of a core 1 and a facial layer part 2. This substance is structured in multiple layers and so as to present a diffraction peak whose real density is over 2.00g/cm³ and whose (002) plane spacing (d_{002}) is below 3.43 Å in the diffraction chart for X-ray wide angle diffraction. A non-aqueous solvent secondary battery having a large charging/discharging capacity and presenting less drop of the electric charge efficiency due to use of continuous cycle is achieved through the use of an electrolytic solution prepared by dissolving electrolyte in a non-aqueous hybrid solvent containing 0.1-70vol.% ethylene carbonate characterized by that a peak P_A lies in the range 1580-1620cm⁻¹ and a peak P_B in the range 1350-1370cm⁻¹ in Raman spectral analysis using an argon laser beam of wavelength 5145 Å and that the ratio R of the intensity I'' of the peak P_B to the intensity I_A of the peak P_A ($R=I_B/I_A$) is exceeding 0.4.

**(54) BUTTON TYPE AIR CELL**

(11) 5-217605 (A) (43) 27.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-22292 (22) 7.2.1992
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) TAICHI AKIYAMA(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M12/06, H01M2/02

PURPOSE: To provide a button type air cell which secures stable discharge capacity by structuring the air cell so that an air diffusion paper is provided on the inside of the bottom of a positive electrode case, smoothening air diffusion into the cell, and allowing a smooth reaction to take place between the air and zinc.

CONSTITUTION: A step A is furnished at the inner circumference of the bottom of a positive electrode case 2, and there the perimeter of an air diffusion paper 1 is located, and thereby a void layer is provided between the inside of the bottom of the positive electrode case and the air diffusion paper 1, which smoothenes air diffusion into the cell through the air hole 9 at the bottom of the positive electrode case to lead to smoothening of reactions of air with zinc, and thus stable discharge capacity can be secured.

**(54) ELEMENT FOR CIVIL USE**

(11) 5-217609 (A) (43) 27.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-16912 (22) 31.1.1992
 (71) TOSHIBA CORP (72) MICHIIHIKO INABA(4)
 (51) Int. Cl⁵. H01R4/02, C22C9/00, H01L23/50//H01G1/14

PURPOSE: To enhance the age-based reliability of the bonding strength of an interface with solder by joining a first metal material consisting of a specific element with a second metal material using a solder containing Sn, and specifying the quantitative proportion of the metal compound generated at the junction.

CONSTITUTION: The first metal material consisting of 5-90wt.% Cu and the remainder as either Fe or Fe plus one or more elements selected among Fe, Cr, Zr, Zn, and Mg is joined with the second metal material by a solder containing Sn to form an element for civil application. A plurality of inter-metal compounds are generated at the junction between the solder and the first metal material, wherein the quantitative ratio of the inter-metal compound chiefly containing Cu and Sn to the inter-metal compound chiefly containing Fe and Sn is made greater than the Cu/Fe quantitative ratio of the first metal material, and thereby the bonding strength of the interface is prevented from degradation even after a long time of heating so as to achieve civil use element whose interface bonding strength has an enhanced age-based reliability.